Zur

Stereochemie der Piperidinreihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Arthur Marcuse

aus Berlin.

ACAD. MED. RAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1907.

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern!

Theoretischer Teil.

Vorliegende Abhandlung betrifft die stereochemischen Verhältnisse des

αα′Dimethylpiperidin,

dargestellt durch Reduktion des α α′ Dimethylpyridin.

Das αα′ Dimethylpyridin wurde zuerst von Ladenburg[1] und Roth aus „Picolin" Sdp. 125 bis 145° erhalten. Durch fraktionierte Destillation und Reinigung der verschiedenen Fraktionen mittelst der Quecksilbersalze gelang es ihnen, aus jenem Gemisch u. a. das αα′ Dimethylpyridin zu isolieren.

Seine Konstitution konnten sie durch Überführung in die zugehörige Säure nachweisen.

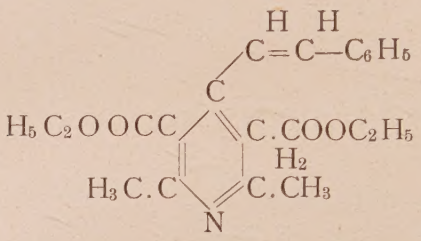
Nach diesen Angaben gewannen späterhin Lunge[2] und Rosenberg ebenfalls αα′ Lutidin.

Weiter fand Epstein eine Synthese für das αα′ Dimethylpyridin, wobei er die bekannte von Hantzsch[3] angegebene Methode zur Darstellung von Pyridinbasen benutzte, deren einfacher Mechanismus einen genauen Einblick auf die Konstitution der daraus synthetisierten Körper zulässt.

---

[1]) Ber. XVIII, 53.
[2]) Ber. XX, 127.
[3]) Ber. XVII, 1518.

Epstein[1] gewann $\alpha\alpha'$ Lutidin durch Kondensation von Zimmtaldehyd, Ammoniak und Acetessigester, wobei sich Benzylidenhydrocollidindicarbonsäureester bildete.



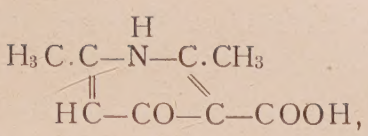
Dieser ging durch Verseifung und Oxydation unter Abspaltung von Benzoësäure in Lutidintricarbonsäure über, welche sodann durch Kalkdestillation das $\alpha\alpha'$ Lutidin gab.

In ähnlicher Weise — auch mittelst der Hantzsch'schen Synthese — erhielt Engelmann[2] dass $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin und zwar aus Isobutylaldehyd, Ammoniak und Acetessigester: Hydroisopropyllutidindicarbonsäureester, der durch Oxydation mit salpetriger Säure die Isopropylgruppe abspaltete und durch Verseifung mit alkoholischem Kali eine Dicarbonsäure lieferte, aus der ebenfalls $\alpha\alpha'$ Lutidin dargestellt wurde.

Seitdem wurden noch andere Synthesen von $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin gefunden. So erhielt Haitinger[3] durch Erhitzen von Dehydracetsäure mit Ammoniak auf 100° C eine Säure $C_8H_9NO_3$

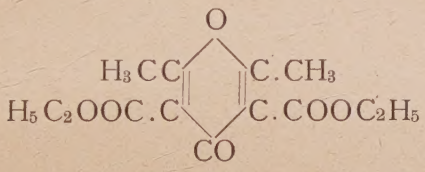
---

[1]) Ann. 231,18.
[2]) Ann. 231,47.
[3]) Ber. XVIII, 452.

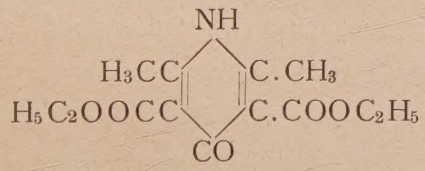


welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung eine Base C_7H_9NO ergab, die, mit Zinkstaub destilliert, in Lutidin überging.

Zu erwähnen ist noch eine vierte Synthese von Conrad und Guthzeit[1]. Von der Kupferverbindung des Acetessigesters ausgehend, bekamen sie durch Einwirkung von Phosgen die Dehydroverbindung des Diacethylacetondicarbonsäureesters = [2,6 Dimethyl- 3,5 Pyrondicarbonsäureester]



Hieraus gewannen sie mit konzentriertem Ammoniak: Lutidondicarbonsäureester[2]:



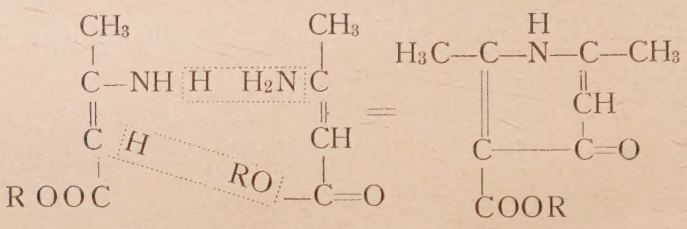
durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung Lutidon und aus diesem durch Destillation über Zinkstaub[3] eine Base: $\alpha\alpha'$ Lutidin.

Eine letzte Synthese für Dimethylpyridin stammt von Norman Collie[4]. Durch Destillation des

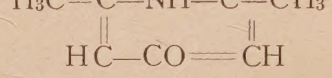
---

[1]) Ber. XIX, 20.
[2]) Ber. XX, 154.
[3]) Ber. XX, 162.
[4]) Journ. of the chemical Society 59,172.

Paraamidoacetessigesters [=β Amidocrotonsäureester], dessen Darstellung er in einer früheren Arbeit[1] beschreibt, erhielt er Dimethylpyridon monocarbonsäureester;



aus diesem durch Verseifung ein αα' Dimethylpyridon



das mit Phosphorpentachlorid in ein Chlorlutidin und durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff in Lutidin überging.

Alle diese synthetischen Methoden zur Gewinnung des αα' Lutidins sind zwar für den Konstitutionsnachweis desselben recht wertvoll, nicht aber für dessen Darstellung; für diesen Zweck bilden die aus den Destillationsprodukten des Steinkohlentheers erhaltenen Pyridinbasen das ergiebigste Ausgangsmaterial.

Meine erste Aufgabe bestand nun darin, eine geeignete Gewinnungsweise für das reine Material zu finden. Denn die bisher angewandte Ladenburg'sche Methode der Basentrennung mit Hülfe der Quecksilbersalze führt zwar bei der Darstellung kleinerer Mengen Base zu einem günstigen Resultat, eignet sich aber

[1]) Ann. 226,297.

nicht zur Beschaffung irgend welcher grösseren Quantitäten, da alle Pyridinbasen Quecksilbersalze liefern, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur bedingt von einander unterschieden sind. Die Trennung vermochte ich in der Weise durchzuführen, dass das Basenmaterial mit Hülfe fraktionierter Destillation an $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin angereichert wurde. Diese so verbreitete Basenfraktion konnte ausser den niedrigen Homologen des $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin nur noch höchstens α Äthylpyridin Sdp. 148,5° C enthalten; denn in der Pyridinreihe sieden die α substituierten Verbindungen stets bei weitem am niedrigsten; zwischen ihnen und ihren Stellungsisomeren, den β und γ Verbindungen, ist mindestens einen Siedepunktsdifferenz von ca. 14° zu finden. Demnach konnte ich meine Aufgabe darauf beschränken, dass $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin

von β Picolin	Sdp.	142—143° C
γ Picolin	„	144—145° C
und α Äthylpyridin	„	148,5° C

zu trennen[1].

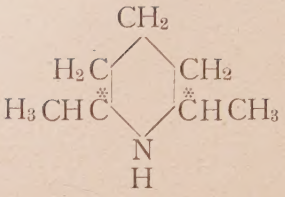
Ich erreichte dies in leichter, quantitativer Weise durch Bromwasserstoffsäure, die mit $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin ein krystallisiertes Salz bildet, das äusserst luftbeständig ist, eine Eigenschaft, durch die es sich von den übrigen, oben angeführten Basen charakteristisch unterscheidet.

Durch Reduktion des Lutidin ensteht in glatter Weise das Lupetidin[2]. Das Lupetidin enthält 2 asymmetrische Kohlenstoffatome

---

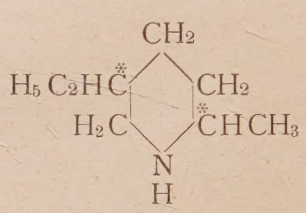
[1]) Pictet-Wolffenstein, Pflanzenalkaloide. S. 39.

[2]) Ladenburg, Ann. 247,51.



In der Piperidinreihe treten die Verbindungen mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen in 2 stereoisomeren Formen auf, von denen jede in eine rechts- und links- Modifikation gespalten werden kann.

Von derartigen Disubstitutionsprodukten des Piperidins ist bisher nur das Copellidin



in allen diesen 6 theoretisch möglichen Formen erhalten worden, nämlich den beiden inaktiven spaltbaren mit je ihren beiden spaltformen[1].

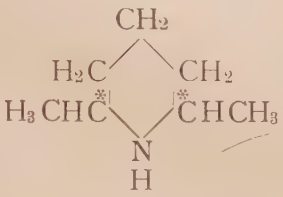
Diese Stereoisomerie bei den Copellidinen wird auf die Cis resp. Trans-Stellung der Alkylgruppen in Beziehung zur Ringebene des Moleküls zurückgeführt.

Die Zahl der 6 Stereoisomeren kann sich aber unter ganz besonderen Verhältnissen auf 4 vereinfachen, nämlich dann, wenn die eintretenden Substituenten unter sich gleich und zur Imidogruppe ganz symmetrisch gelagert sind, also bei allen $\alpha\,\alpha'$ und $\beta\,\beta'$ Verbindungen.

---

[1]) Levy u. Wolffenstein, Ber. XXVIII, 2270; Besthorn, Ber. XXIX, 2662.

Eine solche Verbindung stellt das αα' Dimethylpiperidin dar:



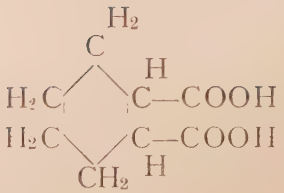
Bei derartig symmetrisch gebauten Verbindungen der Piperidinreihe treten dann die Verhältnisse ein, wie sie in der Hexahydrobenzolreihe vorliegen: denn die Piperidinverbindungen lassen sich ja auch als Hexahydrobenzolderivate ansehen, in denen eine CH_2 Gruppe durch eine Imidogruppe ersetzt ist. Gewöhnlich ist jedoch die Zahl der stereoisomeren Fälle in der Piperidinreihe eine grössere, als bei den entsprechenden Hexahydrobenzolderivaten, da der Piperidinring durch die darin befindliche Imidogruppe nicht so symmetrisch gebaut ist, wie der Hexahydrobenzolring.

Bei dem vorliegenden αα' Dimethylpiperidin verschwindet aber, wie gesagt, dieser Unterschied, und es treten dieselben Verhältnisse ein, wie bei den Hexahydrobenzolderivaten, also beispielsweise wie bei der Hexahydrophtalsäure.

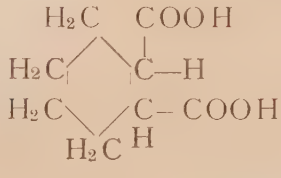
Nach Baeyer[1] tritt diese in 2 stereoisomeren Formen auf und zwar in einer maleïnoiden oder Cis-Form

---

[1]) Ann. 258,172.



und in einer fumaroiden oder Trans-Form



Von diesen ist nur die eine Verbindung eine racemische Form und spaltbar (Trans-Form), die andere nicht spaltbar (Cis-Form)[1].

Diese Anschauung fand durch die Arbeit von Werner und Conrad[2] ihre experimentelle Bestätigung.

In der vorliegenden Untersuchung konnte ich nun vom Lupetidin in der That die andere stereoisomere Form auffinden, ihre Eigenschaften untersuchen und ihren Unterschied von dem bisher bekannten Lupetidin festlegen.

Der Nachweis aber, welche von diesen beiden stereoisomeren Formen die Cis- und welche die Trans-Form ist, steht noch aus, denn keine dieser beiden Verbindungen lässt sich, durch Weinsäure wenigstens, mit der ich die Versuche ausführte, optisch aktivieren.

---

[1]) Baeyer, Ber. XXIII, 1363.
[2]) Ber. XXXII, 3046.

Die symmetrische Lagerung der Methylgruppen zum Stickstoffatom des Lupetidin macht sich in stereochemischer Hinsicht noch anderweitig bemerkbar.

Die Imidogruppe wird nämlich durch die beiden benachbarten Methylgruppen so eingeengt, dass der Zutritt anderer Atomgruppen zu derselben erschwert oder gar verhindert wird.

Es kommt vor, dass selbst der sekundäre Charakter der Base verdeckt wird, indem sie mit den auf sekundäre Basen typischen Reagentien zuweilen nur sehr schwierig reagiert. Dieses Verhalten gehört in dieselbe Erscheinungsreihe, die Victor Meyer[1] Bei der Esterificierung diorthosubstituierter Säuren aufgefunden hat, wo die Esterbildung erschwert oder auch aufgehoben wird, wenn die zu esterificierende Carboxylgruppe in Nachbarstellung beiderseits besetzt ist.

Reaktionserscheinungen ähnlicher Art sind auch von Scholtz[2] beobachtet worden.

---

[1]) Ber. XXX, 3194, 1260; XXIX, 859.
[2]) Ber. XXXIII, 414.

Experimenteller Teil.

Zu vorliegender Untersuchung wurde das erforderliche $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin aus käuflichen „β-Picolin, Sdp. 140—144 ° C.“ gewonnen.

Bei diesen Versuchen musste ich vorerst mein Augenmerk darauf richten, den Gehalt an reinem β-Picolin in dem technischen Produkt festzustellen, um die Gewissheit zu erlangen, ob die Verarbeitung ein nennenswertes Resultat erwarten liess. Zu diesem Zwecke benutzte ich das verschiedene Verhalten der Pyridinbasen gegenüber den Aldehyden,[1] wobei nur die in α-Stellung substituierten Pyridinbasen in Reaktion treten, während die β-Verbindungen unverändert bleiben und so bestimmt werden können.

Zur Ausführung des Versuches wurde die Base (20 g) Sdp. 142—144° C mit Benzaldehyd[2] (40 g) und Chlorzink (10 g) in 2 Röhren 6 Stunden lang auf 225° C erhitzt.

Das Kondensationsprodukt wurde mit Methylalkohol und Salzsäure aus den Röhren gespült und dann der Methylalkohol gleichzeitig mit dem nicht

[1]) Schwarz, Ber. XXIV. 1677.
[2]) Schuster, Ber. XXV, 2348.

in Reaktion getretenen Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, während das Kondensationsprodukt im Kolben zurückblieb.

Nach Abstumpfung mit Kalilauge wurde die nicht in Reaktion getretene Base, also das β-Picolin, mit Wasserdampf übergetrieben und das in Wasser gelöste Basendestillat mit Alkali versetzt, die abgeschiedene Base abgehoben, über Kali getrocknet und destilliert. Sdp. 142—143° C. B. 763. Auf diese Weise wurden 3,5 g reines β-Picolin erhalten ≙ 17,5 %.

Die geringe Ausbeute an β-Picolin machte es sehr wahrscheinlich, dass das technische „β-Picolin" αα' Dimethylpyridin in grösserer Menge enthalten müsse: denn diese beiden Basen haben fast denselben Siedepunkt, und meine weiteren Versuche zielten darauf hin, das αα' Dimethylpyridin daraus zu isolieren. Bald überzeugte ich mich jedoch, dass selbst durch sorgfältigste und oftmals durchgeführte, fraktionierte Destillation allein sich das Ziel nicht erreichen liess; wohl aber diente solche als Vorreinigung, ihr muss jedoch stets noch eine Reinigung durch ein festes Salz folgen, das eventuell eine Umkrystallisierung erfordert. Wie ich einleitend bereits erwähnte, ist die von Ladenburg angewandte Methode der Trennung mit Hülfe der Quecksilbersalze wegen der hier nötigen grossen Basenmengen nicht ausführbar.

Ich bemühte mich daher, auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen und stellte Versuche mit Pikrinsäure an, da Pikrate gut zu krystallisieren pflegen. Das zu diesem Zwecke von mir benutzte

Basengemenge (100 g) wurde mit Wasser verdünnt, sodann mit der berechneten Menge Salzsäure (170 g Spez. Gew. 1,115) unter Kühlung versetzt und mit in Wasser gelöster Pikrinsäure (180 g) fraktioniert gefällt.

Die Pikrinsäure wurde in 4 Portionen, und zwar 2 mal je $^1/_3$ und 2 mal je $^1/_6$ hinzugegeben und jedesmal der durch den Zusatz von Pikrinsäure entstandene Niederschlag abfiltriert.

Auf diese Weise erhielt ich vier Fällungen, und zwar:

I. Fällung (70 g) Smp. 125—152° C
II. „ (80 g) „ 110—132° „
III. „ (14 g) „ 130—141° „
IV. „ (32 g) „ 113—121° „

Ihre Schmelzpunkte waren sehr unscharf; behufs Erzielung eines einheitlichen Produktes wurde deshalb eine jede den mannigfachsten Versuchsbedingungen unterworfen.

Als Endresultat erhielt ich ca. 20 g reinsten Pikrats.

Nachstehende Tabelle möge zur leichteren Übersicht dienen:

Tabelle der Pikrate:

I. Fällung (70 g) Smp. 125—152° C in der Lauge der Fällung IV durch Kochen gelöst, ergab:

1. Pikrat, filtriert bei 70° Smp. 152—160° C
2. „ „ „ 30° „ 122° C
3. „ Zimmertemperatur „ 118—128° C.

Das ad 1 (bei 70° abfiltrierte Pikrat nochmals aus Wasser umkrystallisiert:

α ein Teil blieb ungelöst } Smp.
β ein Teil schied sich auf dem Filter aus } 160° C.

Das ad 2 (bei 30° abfiltrierte Pikrat nochmals aus Wasser umkrystallisiert:

α ein Teil blieb ungelöst Smp. 144—145° C
β aus dem Filter auskrystallisiert „ 124—128° „
letzteres (β) nochmals umkrystallisiert Smp. 127—128° C.

II. Fällung (80 g) Smp. 110—132° C mit der Lauge von Fällung I behandelt:

1. Pikrat, filtriert bei 68° Smp. 135—149° C
2. „ „ „ 40° „ 115—139° „
3. „ „ „ 30° „ 110—114° „
4. „ „ „ 20° „ 110—120° „
5. „ „ Zimmertemp. „ 112—114° „

Pikrat (ad II 1) nochmals aus Wasser umkrystallisiert:

1a. filtriert bei 54° Smp. 159—160° C
1b. „ „ 32° „ 142—147° C
1c. „ „ 25° „ 115—120° C
1d. „ Zimmertemp. „ 110—115° C

Pikrat 1b. (Smp. 142—147° C) nochmals umkrystallisiert und fraktioniert filtriert:

(1b) α filtriert bei 65° Smp. 149—163° C
(1b) β „ „ 35° „ 135—147° C
(1b) γ „ Zimmertemp. „ 120—130° C.

III. Fällung (14 g) Smp. 130—141° C. In Wasser gelöst und fraktioniert filtriert:

1. Pikrat, filtriert bei 60° Smp. 135—155° C
2. „ „ „ 30° „ 134—136° C
3. „ „ Zimmertemp. „ 132—142° C

IV. Fällung (32 g) Smp. 113—121° C. In Wasser gelöst und fraktioniert filtriert:

1. Pikrat, filtriert bei 60° Smp. 119—129° C
2. „ „ „ 30° „ 114—119° C
3. „ Zimmertemp. „ 112—117° C

Pikrat ad IV 1 aus Alkohol umkrystallisiert:

α ein Teil ungelöst Smp. 114—125° C
β ein Teil auf Filter auskryst. „ 150—160° C
γ ein Teil bei Zimmertemp. „ 119—126° C

Um dennoch eine bessere Trennung der Basen mittelst Pikrinsäure möglicherweise herbeizuführen, wurde das Basengemisch (125 g) einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen.

I. Fraktion (19 g) Sdp. 142—144,5° C B. 763
II. „ (46 g) „ 144,5—146° C „
III. „ (18,5 g) „ 146—146,5° C „
IV. „ (10,5 g) „ 146,5—147,5° C „

Aus der I. Basenfraktion wurde die Base (10 g) mit HCl (14 g spec. Gew. 1,115) unter Kühlung versetzt und fraktioniert mit in Wasser gelöster Pikrinsäure (18 g) gefällt. In derselben Weise wurden die anderen Fraktionen behandelt.

I. Fraktion Sdp. 142—144° C
1. Fällung Smp. 155—159° C
2. „ „ 155—159° C
3. „ „ 146—153° C
4. „ „ 140—148° C.

II. Fraktion Sdp. 144,5—146° C.

1. Fällung Smp. 159° C
2. „ „ 159° C
3. „ „ 145—152° C
4. „ „ 135° C.

III. Fraktion Sdp. 146—146,5° C

1. Fällung Smp. 157—158° C
2. „ „ 136° C
3. „ „ 125° „
4. „ „ 122° „

Auch nach diesem Verfahren konnte ich zwar eine gewisse Menge des gesuchten Pikrats (5 g) im reinen Zustande Smp. 160° C erhalten, aber ein rationelles Darstellungsverfahren zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Base ergab sich trotz langwieriger Versuche daraus nicht.

Um nun die Eigenschaften des $\alpha\alpha'$ Lutidin zu ergründen, wurde aus dem abgeschiedenen Pikrat die Base freigemacht und nach dem Trocknen über Stangenkali destilliert. Sie zeigte den angegebenen Siedepunkt 142—143° C B. 764.

An Hand dieser Base und reinen, synthetischen β-Picolins untersuchte ich das Verhalten dieser Basen gegenüber verschiedenen Säuren, um einen geeigneten Weg zur Darstellung von $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin zu finden.

Bei meinen vielfachen dahin zielenden Bemühungen stellte es sich dann heraus, dass das $\alpha\alpha'$ Lutidin mit Bromwasserstoffsäure ein gut krystallisiertes, äusserst luftbeständiges Salz bildet, während

die bromwasserstoffsauren Salze aller anderen hier in Betracht kommenden Basen zerfliesslich sind.

Hierauf beruht das von mir angewandte Verfahren zur Gewinnung von $\alpha\alpha'$ Dimethylpiridin. —

Darstellung des bromwasserstoffsauren $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin.

Zur Darstellung des bromwasserstoffsauren $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin in grösserem Massstabe erwies es sich als zweckmässig, erst eine Reinigung des Basengemisches durch fraktionierte Destillation vorzunehmen und nur die Fraktionen von etwa 143—146° C zu verwenden, weil sich in den niedriger siedenden Anteilen vor Allem das β Picolin anhäuft, welches durch die syrupöse Beschaffenheit seines bromwasserstoffsauren Salzes das Krystallisationsvermögen des bromwasserstoffsauren Lutidin herunterdrückt und demgemäss die Ausbeute verringert.

Das $\alpha\alpha'$ Lutidin habe ich auf folgende Weise gewonnen:

Das Basengemenge wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit Aceton verdünnt und die äquimolekulare Menge Bromwasserstoffsäure unter Kühlung in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde das bromwasserstoffsaure Salz auf dem Wasserbade eingedampft, wobei zweckmässig Aceton hinzuzusetzen ist.

Nach dem Erkalten wurde das erstarrte Salz mit Aceton verrieben und die Lauge auf einem

Büchner'schen Filter abgesaugt. Hierauf wurde dieselbe eingedampft und im Luftpumpenexsikkator abgekühlt. Nachdem die nunmehr erstarrte Masse mit Aceton verrieben war, wurde die Lauge wieder von dem abgeschiedenen Salze abgesaugt und das Filtrat, nach vorangegangenem Eindampfen, einem nochmaligen Erstarren im Luftpumpenexsikkator unterworfen.

Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis sich ein gleichmässiger Syrup bildete, aus dem auf keine Weise mehr eine Krystallabscheidung zu erzielen war, was gewöhnlich nach 3—4 maliger Behandlung eintrat.

Im Ganzen wurden hierbei 1415 g Base (Fr. 143—146) mit 2390 g Bromwasserstoffsäure verarbeitet und daraus 450 g bromwasserstoffsaures Salz gewonnen, das nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (Zusatz von Aceton und trockenem Äther) scharf bei 210° C schmolz.

Als ich später neues Ausgangsmaterial aus 2 anderen Basenfraktionen darstellte, war ich genötigt, einige Änderungen an obigem Verfahren vorzunehmen. Ich hatte 2 Basengemische, deren Hauptmenge zwischen 143—148° C sott.

Zur Prüfung derselben wurden aus den verschiedensten Fraktionen dieser beiden Basengemenge Versuche mit Bromwasserstoffsäure angestellt, die resultatlos verliefen. Es bildete sich stets eine dunkle syrupöse Masse, die an der Luft schnell zerfloss.

Bei der Anwendung des Acetons als Verdünnungsmittel der Bromwasserstoffsäure trat eine violette Färbung auf, die nach kurzer Zeit in dunkelbraun überging. Dies veranlasste mich, Alkohol statt Aceton als Verdünnungsmittel zu nehmen, weil das Misslingen des Versuches auf Verunreinigung des Acetons zurückzuführen war: bei meinen bisherigen Versuchen hatte ich derartige Färbungen nie beobachtet, ebensowenig bei vergleichenden Prüfungen mit gereinigtem Aceton.

Auch der Versuch mit Alkohol führte nicht zu dem erwarteten Ziel. Es bildete sich hier ebenfalls eine dunkle, leicht zerfliessliche Masse; ein gleiches Resultat ergab die Behandlung von unverdünntem Basengemenge.

Demnach lag die Vermutung nahe, dass eine Verunreinigung der Basenfraktion vorliegen müsse. Und in der That bewies schon der erste darauf hinzielende Versuch die Richtigkeit dieser Annahme

Da sich bei der Destillation der Steinkohle neben den Pyridinbasen auch Pyrrol bildet, so konnte die Verunreinigung von diesem herrühren. Die darauf angewandte Reaktion — Rotfärbung eines mit dem Basengemenge befeuchteten Fichtenholzspahns durch Salzsäure — liess die Anwesenheit von Pyrrol erkennen.

Zur Entfernung dieses Bestandteils, der auf die Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes hindernd einwirkte, wurden die beiden Basenfraktionen in Portionen zu etwa 150 g mit Kali in einem Rund-

kolben mit Rückflusskühler so lange gekocht[1] und das Stangenkali so oft durch neues ersetzt, bis eine herausgenommene Probe der Base keine Pyrrolreaktion mehr zeigte.

Dem hierbei enstandenen Pyrrolkalium wurden die anhaftenden Pyridinbasen durch mehrmaliges Ausschütteln mit trocknem Äther entzogen, das Pyrrolkalium sodann mit Wasser zersetzt und das Pyrrol mit Äther extrahiert. Aus dieser ätherischen Lösung wurden die etwa noch vorhandenen Reste von Pyridinbasen durch Ausschütteln mit Oxalsäurelösung entfernt. Nach dem Abheben der ätherischen Pyrrollösung wurde der Äther abdestilliert, das Pyrrol über Natriumhydrat getrocknet und hierauf destilliert. Es zeigte den in der Litteratur angegebenen Siedepunkt[2] 126--127° C. B. 762.

Die vom Pyrrol derartig gereinigte Basenfraktion wurde destilliert und auf die oben angegebene Weise ins bromwasserstoffsaure Salz umgewandelt. [1390 g Base (Sdp. 142,5—146,5) mit 2350 g. HBr (45%) 485 b bromwasserstoffsaures Salz. Smp. 210° C]

Aus diesem Salz wurde später mit Kalilauge die Base freigemacht.

Dieselbe sott bei $142^1/_4 - 142^3/_4$° C. B. 765.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,3248 g angewandte Substanz gaben 0,9380 g CO_2 und 0,2480 g H_2O;

II. 0,1735 g angewandte Substanz lieferten 0,499 g CO_2 und 0,1357 g H_2O.

---

[1]) Anderson, Ann. 105, 352.
[2]) Weidel, Ber. XIII, 71.

Stickstoffbestimmung.

0,1880 g angewandte Substanz gaben bei 22° C und 767 mm B. 21,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_7 H_9 N$	I.	II.
C = 78,50	78,48	78,38 %
H = 8,41	8,46	8,58 %
N = 13,08	12,89 %	

Zur näheren Charakterisierung der Base wurde das pikrinsaure Salz, das Platinsalz, sowie das Goldsalz dargestellt und mit den bisher darüber bekannten Angaben übereinstimmend gefunden. Der Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes lag bei 191 ½° C, anstatt wie angegeben, zu 189° C (Epstein[1]). Die Salze zeigten ohne Umkrystallisation sofort den richtigen Schmelzpunkt, der auch bei fraktionierter Fällung in allen Fraktionen der gleiche blieb, was für dieReinheit der Base sprach.

Ein weiteres Kriterium ihrer Reinheit lieferte ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganatlösung.

Der Versuch wurde in der von Ladenburg[2] vorgeschriebenen Weise angestellt und führte zu einer Säure, Dipicolinsäure, welche die für α Säuren typische Rotfärbung mit einer Ferrosulfatlösung zeigte und den von Epstein[3] angegebenen Schmelzpunkt 235—236° C besass.

[1]) Ann. 231, 23.
[2]) Ann. 247, 32; Ber. XVIII, 915.
[3]) Annal. 231,26; Monatshefte f. Chemie 6.987.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1459 g Substanz ergaben 0,2662 g CO_2 und 0,0456 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,2	49,7 %
H = 2,9	3,4 %

Daneben fand sich in geringer Menge eine in Wasser leichter lösliche Säure vom Schmelzpunkt ca. 130° C, die auch die Rotfärbung mit Ferrosulfat ergab und offenbar die durch Abspaltung einer Carboxylgruppe enstandene α Picolinsäure vorstellte.

Die Dipicolinsäure wurde in einem Glasröhrchen erhitzt und zersetzte sich vollständig unter Kohlensäureabspaltung, wobei sich Pyridingeruch bemerkbar machte.

Der von Ladenburg und Epstein gefundene Schmelzpunkt der Dipicolinsäure stimmt nicht mit einander überein: Ladenburg[1] bestimmt ihn mit 226° C, Epstein[2] mit 236° C. Letztere Angabe konnte ich bestätigen.

Ladenburg glaubt zwar, dass der Schmelzpunkt der Säure durch geringe Verunreinigung (Kaliumsalz) erhöht wird, hingegen spricht die Wahrscheinlichkeit eher dafür, dass der Schmelzpunkt von Ladenburgs Säure durch einen Gehalt von Monocarbonsäure heruntergedrückt war.

Einen Teil des von mir dargestellten Lutidin verwandte ich dazu, um die Einwirkung von Brom

[1]) Ann. 247, 33.
[2]) Monatshefte für Chemie 6, 987.

auf dasselbe zu untersuchen. Als beste Versuchsbedingung erwies sich schliesslich folgende Behandlung:

Das $\alpha\alpha'$ Lutidin (6 g) wurde mit einer Lösung von Brom (18 g) in Tetrachlorkohlenstoff (25 ccm) langsam unter Kühlung versetzt; es entstand zuerst ein Körper Smp. 82°, ein gut krystallisiertes Perbromid, der durch schweflige Säure entfärbt wurde. Beim Verreiben mit Alkali machte sich Lutidingeruch bemerkbar.

Das Produkt wurde 2 Stunden auf 150–160° C erhitzt. Nach dem Abgiessen von Tetrachlorkohlenstoff, in welchem sich nichts gelöst hatte, wurde das entstandene Reaktionsprodukt mit Methylalkohol behandelt, worin es sich bis auf einen kleinen Teil löste. Smp. des Rückstandes unscharf ca. 205° C.

Nach dem Verdunsten des Methylalkohols wurden die hierbei zurückbleibenden Krystalle in einer kleinen Menge Methylalkohol und Salzsäure gelöst und die Base mit Natriumcarbonat ausgefällt.

Nach vollständigem Waschen zeigte eine Probe, getrocknet, den Smp. 143—145° C.

Die schöne, kernige, hellgelbe Masse hatte nach dem Trocknen im Exsikkator ein braunes, schmutziges Aussehen angenommen, und verschiedene Analysen liessen auf ein Tribromsubstitutionsprodukt schliessen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,2968 g Substanz ergaben 0,2698 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

II. 0,2604 g Substanz ergaben 0,2363 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

III. 0,2321 g Substanz lieferten 0,2062 g CO_2 und 0,0665 g H_2O;

IV. 0,2143 g Substanz ergaben 0,1931 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2864 g Substanz ergaben bei 18,7° C und 751 mm Barometerstand 10,2 ccm feuchten N.

II. 0,3475 g Substanz lieferten bei 20° C und 762 mm Barometerstand 12,8 ccm feuchten N.

III. 0,2998 g Substanz ergaben bei 19° C und 764 mm Barometerstand 10,4 ccm feuchten N.

Brombestimmung:

0,1226 g Substanz ergaben 0,1971 g AgBr.

	Berechnet für $C_7H_6NBr_3$:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C =	24,41	24,79	24,73	24,22	24,57 %
H =	1,74	3,3	3,15	3,18	3,15 „
C =	4,07	4,05	4,2	4,0 %	
Br =	69,76	68,4 %			

Das Plus an Wasserstoff rührt offenbar davon her, dass die Veränderlichkeit des Körpers ein intensives Trocknen behindert. Übrigens erscheint schon ein Minimum vorhandener Feuchtigkeit bei dem geringen berechneten Wasserstoffgehalt der Substanz als hoher prozentualer Unterschied.

Nach Hofmann[1] dürfte das Brom wohl in die Seitenkette eingetreten sein. Diesbezügliche Versuche habe ich nicht verfolgt, weil ich meines verfügbaren

[1]) Ber. XII, 988.

reinen Lutidins zu anderen von mir beabsichtigten Versuchen benötigte.

Darstellung des $\alpha\alpha'$ Dimethylpiperidin (Lupetidin, Isolupetidin).

Das Lupetidin wurde durch Reduktion des Lutidin mit Natrium und absolutem Äthylalkohol erhalten.[1] Nach beendigter Einwirkung wurde das Natriumalkoholat durch Wasser zersetzt und das Reaktionsprodukt aus dem Wasserbade übergetrieben. Hierbei ging mit den Alkoholdämpfen die reduzierte Base grossenteils über, während nur partiell reduziertes Dimethylpyridin zurückblieb.

Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und das salzsaure $\alpha\alpha'$ Lupetidin nach dem Waschen mit Aceton auf einem Büchnerschen Filter abgesaugt. Hierbei blieb das schon bekannte salzsaure $\alpha\alpha'$ Lupetidin[2] auf dem Filter zurück.

In das Filtrat ging das salzsaure Salz einer neuen Base, das sich von dem ersteren durch seine grössere Löslichkeit im Waschaceton unterschied und demnach getrennt werden konnte. Diese neue Base, die ich „Isolupetidin" nennen will, erwies sich bei weiterer Untersuchung stereoisomer dem Lupetidin.

Lupetidin.

Das Lupetidin, aus seinem ganz reinen salzsauren Salz (Schmelzpunkt 281 ° C) durch Kali abgeschieden,

[1]) Ladenburg, Ann. 247, 51.
[2]) Ladenburg, Ann. 247, 87.

sott nach dem Trocknen bei $127^1/_2 - 128^1/_4$ ° C B. 768 mm.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1696 g angewandte Substanz gaben 0,4629 g CO_2 und 0,2053 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{15}N$:	Gefunden:
C = 74,33 %	74,43 %
H = 13,28 „	13,44 „

Salze des Lupetidins.

Aus diesem Lupetidin wurden folgende Salze dargestellt und mit den über sie gemachten Angaben verglichen:

Das salzsaure Salz, Smp. 279 ° C, das Platinsalz, Smp. 212 ° C und das thiocarbaminsaure Salz.

Hierbei stellte es sich heraus, dass dessen Schmelzpunkt nicht, wie angegeben[1] bei 108 ° C, sondern für gewöhnlich bei ca. 144 ° C liegt.

Analyse:

0,1593 g angewandte Substanz 0,2466 g $BaSO_4$ = 0,0338 g S.

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2S_2$	Gefunden:
S = 21,19 %	21,21 %.

Die grosse Differenz fand ihre schliessliche Erklärung darin, dass die Substanz im zugeschmolzenen Rohr sich bei viel niedrigerer Temperatur verflüssigte, als im offenen. Im zugeschmolzenen Rohr wurde nämlich das Thiocarbanat etwa von 109 ° C

[1]) Marckwald, Ber. XXVII, 1329.

an flüssig, doch zieht sich das Flüssigwerden mit der Länge des Schmelzpunktrohres hinauf, sodass schliesslich in einem genügend langen, zugeschmolzenen Rohr sich derselbe Schmelzpunkt zeigt, wie im offenen (ca. 144° C).

Dieses auffallende Verhalten rührt offenbar davon her, dass die Substanz beim Erhitzen zum Teil sublimiert, vielleicht unter Dissociation, sodass im zugeschmolzenen Rohr das Flüssigwerden der Substanz nicht den eigentlichen Schmelzpunkt vorstellt, sondern eher einen Lösungsvorgang.

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Vermutung mag folgende Beobachtung dienen. Als nach dem Flüssigwerden der Substanz im zugeschmolzenen Rohr dessen Spitze geöffnet, die Substanz zum Erstarren gebracht und nun im geöffneten Rohr wieder erhitzt wurde, stieg der Schmelzpunkt, wie ich es erwartete. Der richtige Schmelzpunkt ist wohl bei 144° C anzunehmen. Übrigens liegen Schmelz- und Sublimations-Punkt sehr nahe aneinander.

Auf Grund des in der citierten Arbeit verzeichneten Analysenbefunds liegt die Vermutung nahe, dass jener Versuch nicht mit ganz reinem Lupetidin ausgeführt worden ist.

Von neu dargestellten Salzen ergaben das Pikrat, feine hellgelbe Nadeln, den Schmelzpunkt 285° C.

Analyse:

0,1648 g Substanz lieferten bei 28° C und 760 mm Druck 24,1 ccm feuchten N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{13}H_{18}N_4O_7$	
$N = 16{,}3\,\%$	$16{,}05\,\%$,

das bromwasserstoffsaure Salz, weisse, luftbeständige Krystalle, den Schmelzpunkt 285° C und das Bitartrat, sehr schöne Krystalle, den Schmelzpunkt 79° C.

Isolupetidin.

Das in der Lauge des salzsauren Lupetidin befindliche salzsaure Isolupetidin wurde in der Weise gewonnen, dass die Acetonlösung scharf eingedampft, der Rückstand im Luftpumpenexsikkator abgekühlt und die erstarrte Masse sodann von Neuem mit Aceton und trockenem Äther verrieben wurde. Hierbei ging wieder etwas salzsaures Isolupetidin in Lösung; letztere wurde nach dem Abfiltrieren wie vorher behandelt.

Nach 2 bis 3 maliger Wiederholung dieses Verfahrens war das gesamte Isolupetidin der Lauge entzogen, und es blieb nach dem Eindampfen derselben nur noch eine geringe Menge schmieriger, sehr hygroskopischer Produkte zurück, die wahrscheinlich von Verharzungen und unreduzierter Base herrührten.

Das so isolierte salzsaure Isolupetidin wurde aus absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt von 232—234° C.

Chlorbestimmung:

0,1047 g angewandte Substanz ergaben: 0,1020 g Ag Cl = 0,02523 g Cl.

Berechnet	Gefunden:
für $C_7H_{16}Cl$:	
$Cl = 23{,}75\,\%$	$24{,}06\,\%$.

Aus diesem Salz wurde die Base freigemacht. Sdp. 132—134,5° C. B. 760 mm. Dieselbe destilliert in der Hauptmenge bei 132—133° C. B. 760 mm.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1502 g Substanz ergaben 0,4105 g CO_2 und 0,1850 g H_2O;

II. 0,1340 g Substanz lieferten 0,3635 g CO_2 und 0,1607 g H_2O;

III. 0,2068 g Substanz lieferten 0,5608 g CO_2 und 0,2487 g H_2O;

IV. 0,1758 g Substanz ergaben 0,4767 g CO_2 und 0,2094 g H_2O.

Berechnet			Gefunden:	
für $C_7H_{15}N$	I.	II.	III.	IV.
$C = 74{,}33$	74,50	73,95	73,93	$73{,}94\,\%$
$H = 13{,}28$	13,64	13,20	13,31	$13{,}23\,\%$.

Aus 100 g Lutidin erzielte ich bei der Reduktion etwa 90 g salzsaures Lupetidin und 30 g salzsaures Isolupetidin.

Salze des Isolupetidins.

Zur näheren Charakterisierung des Isolupetidins wurden folgende Salze dargestellt:

Das bromwasserstoffsaure Isolupetidin, weisse, luftbeständige Krystalle, Smp. 245° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1900 g Substanz ergaben 0,3040 g CO_2 und 0,1462 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{16}NBr$	Gefunden:
C = 43,3 %	43,6 %
H = 8,24 %	8,52 %.

Das pikrinsaure Salz, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 135—139° C.

Analyse:

0,2209 g Substanz ergaben 0,3715 g CO_2 und 0,1086 g H_2O;

0,1431 g Substanz lieferten bei 28° C und 760 mm Druck 21 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{13}H_{18}N_4O_7$	Gefunden:
C = 45,61 %	45,85 %
H = 5,26 %	5,45 %
N = 16, 3 %	16,19 %.

Das thiocarbaminsaure Isolupetidin, das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die in trockenem Äther gelöste Base erhalten wurde, schmolz bei 124—125° C.

Analyse:

0,1650 g Substanz lieferten bei 26° C und 763 mm Barometerstand 13,4 ccm feuchten N.

0,1625 g Substanz ergaben 0,2511 g $BaSO_4$ = 0,0344 g S.

Berechnet für $C_{15}H_{30}S_2N_2$	Gefunden:
N = 9,27 %	9,05 %
S = 21,19 %	21,16 %.

Sein Schmelzpunkt war, im Gegensatz zu dem des Thiocarbamat des Lupetidins, sowohl im offenen als auch im zugeschmolzenen Röhrchen derselbe.

Spaltungsversuch mit r. Weinsäure.

a) Lupetidin.

Um das Lupetidin in seine optischen Aktiven zu zerlegen, wurde die Spaltung durch krystallisierte Tartrate versucht. Die Base wurde mit der zur Verwandlung ins Bitartrat nötigen Menge d-Weinsäure (23,9 g) in concentrierter, wässriger Lösung versetzt und mit mehreren aktiven Bitartraten von Piperidinbasen angeimpft. Nach längerem Stehen wurde ein sehr schöner Krystallanschluss (11 g) erhalten, der durch Kali zerlegt wurde.

Die erhaltene Base erwies sich jedoch bei der polarimetrischen Prüfung als völlig inaktiv. Der Spaltungsversuch wurde mit einer neuen Basenportion unter ganz ähnlichen Bedingungen wiederholt und ergab dasselbe Resultat, wie der vorhergehende.

b) Isolupetidin.

Zur optischen Aktivierung des Isolupetidins wurde die Überführung ins Bitartrat versucht; die Base (9 g) wurde mit d-Weinsäure (11,9 g) versetzt und mit d-N-Amyl-α Pipecolin-d-Bitartrat geimpft. Es krystallisierte aber, selbst nach mehrtägigem Stehen und wiederholtem Animpfen, nichts aus; bei der allmählichen Konzentrierung der Lösung blieb

schliesslich nur eine amorphe, glasige, sehr hygroskopische Masse zurück.

Auch Versuche, ein neutrales, weinsaures Salz krystallisiert herzustellen, waren vergeblich.

Um den Unterschied des Lupetidins vom Isolupetidin noch genauer festzustellen, untersuchte ich ausser den Salzen auch einige Derivate der beiden Basen, vor allem die Reaktionsprodukte, welche diese Basen durch ihren sekundären Charakter zu bilden imstande sind.

Hierbei fand ich, dass jene Derivate sich nicht nur in ihren Eigenschaften von einander unterscheiden, sondern auch durch die mehr oder minder grosse Reaktionsfähigkeit, mit der ihre Bildung zustandekommt.

Letzteres erklärt sich, wie in dem theorstischen Teil bereits auseinandergesetzt, durch die sterische Lage des Stickstoffatoms.

In Ausführung jener Versuche liess ich auf Lupetidin und Isolupetidin

Benzolsulfochlorid

und Benzoylchorid einwirken.

Zuerst prüfte ich das Verhalten des Benzolsulfochlorid gegen die beiden Basen.

Lupetidin mit Benzolsulfochlorid.

Salzsaures Lupetidin (1,5 g) wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid (1,72 g) längere Zeit geschüttelt, ohne dass jedoch eine Reaktion wahrzunehmen war.

Ich liess das Gemisch noch zwei Tage stehen und extrahierte es sodann mit Äther. Hierbei nahm derselbe nur ein unverändertes Lupetidin auf, das in Form seines salzsauren Salzes isoliert und gewogen wurde (1,3 g).

Um trotzdem eine Reaktion herbeizuführen, veränderte ich die Versuchsbedingungen, indem ich Natriumacetat statt Natronlauge anwandte.

Aber auch hier war keine Einwirkung des Benzolsulfochlorids herbeizuführen und das Lupetidin wurde quantitativ wiedergewonnen.

Schliesslich wurde Kalilauge statt der früher angewandten Natronlauge benutzt, wobei eine Reaktion, wenn auch nur in ganz geringer Ausbeute, eintrat.

Ein analog durchgeführter Versuch (salzsaures Lupetidin 2 g, Benzolsulfochlorid 2,28 g) ergab dasselbe Resultat.

Die bei diesem Verfahren entstandene Verbindung wurde abfiltriert, in Äther aufgenommen, mit alkalischem und saurem Wasser geschüttelt und zuletzt mit destilliertem Wasser behandelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der auf solche Weise gereinigte Körper in einem Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure uud Phosphorsäureanhydrid getrocknet (0,1 g). Er zeigte den Schmelzpunkt 50° C.

Stickstoffbestimmung:

0,086 g Substanz lieferten bei 19° C und 761 mm Barometerstand 4,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{19}NSO_2$:	Gefunden:
N = 5,5 %	5,8 %

Aus den alkalischen Filtrat dieses Körpers konnte ich das unveränderte Lupetidin (1,4 g) wieder gewinnen.

Das Benzolsulfochlorid zeigt also nur eine geringe Reaktionsfähigkeit zum Lupetidin; hingegen ist sein Verhalten zum Isolupetidin ein ganz anderes: es tritt mit ihm viel leichter in Reaktion, was aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Isolupetidin und Benzolsulfochlorid.

Salzsaures Isolupetidin (0,25 g) wurde mit Benzolsulfochlorid (0,28 g) und Natronlauge in einer Medizinflasche geschüttelt. Nach einigen Minuten schied sich ein fester Körper ab. Derselbe wurde bald nach seinem Entstehen abfiltriert, mit destilliertem Wasser verrieben und vollkommen ausgewaschen; schliesslich wurde die Verbindung im Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet (0,2 g) Smp. 65° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1644 g Substanz lieferten bei 19° C und 758 mm Barometerstand 8,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}H_{19}NSO_2$:	Gefunden:
N = 5,5 %	5,7 %

Nunmehr wurde salzsaures Isolupetidin (2 g) und Benzolsulfochlorid (2,28 g) mit Kalilauge an-

gesetzt. Der Verlauf der Reaktion war analog dem des vorigen. Ich erhielt hierbei 1,7 g Benzolsulfoisolupetidin. Smp. 65° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1824 g Substanz ergaben 0,4101 g CO_2 und 0,1246 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{19}NSO_2$:	Gefunden:
C = 61,6 %	61,29 %
H = 7,5 „	7,58 „

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, reagiert also das Isolupetidin, im Gegensatz zum Lupetidin, mit Benzolsulfochlorid in glatter, normaler Weise.

Während bei den Versuchen mit Benzolsulfochlorid das Lupetidin nur schwer und erst nach längerer Zeit in Reaktion trat, liess sich bei Versuchen mit Benzoylchlorid das Gegenteil feststellen; hier brauchte das Isolupetidin zur Bildung der Benzoylverbindung längere Zeit als das Lupetidin.

Lupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzsaures Lupetidin (1,5 g) wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (1,36 g) und Natronlauge geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich ein fester Körper aus. Derselbe wurde abfiltriert, solange gewaschen, bis das Waschwasser weder alkalisch reagierte, noch Chlor in demselben nachzuweisen war, und sodann im Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet 1,5 g. Smp. 111° C.

Analyse:

0,1616 g Substanz ergaben 0,4585 g CO_2 und und 0,1311 g H_2O; 0,1839 g Substanz lieferten bei 20° C und 760 mm Barometerstand 10 cm feuchten N.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO$:	Gefunden:
C = 77,4 %	77,37 %
H = 8,75 „	9,0 „
N = 6,4 „	6,2 „

Isolupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzsaures Isolupetidin (0,5 g) wurde in Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt.

Nach einiger Zeit hatte sich eine ölige Verbindung abgeschieden, die aber durch Stehen im Eisschrank fest wurde, und nach gründlichem Waschen, Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und Trocknen im Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid den Schmelzpunkt 84° C zeigte. (0,35 g).

Stickstoffbestimmung:

0,1498 g Substanz gaben bei 20° C und 764 mm Druck 8 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO$:	Gefunden:
N = 6,4 %	6,1 %

Um auch hier die Versuchsbedingungen zu variieren, wurde derselbe Versuch unter Zusatz von Kalilauge ausgeführt:

Salzsaures Isolupetidin (1 g) wurde mit Benzoylchlorid (0,92 g) und Kalilauge längere Zeit geschüttelt.

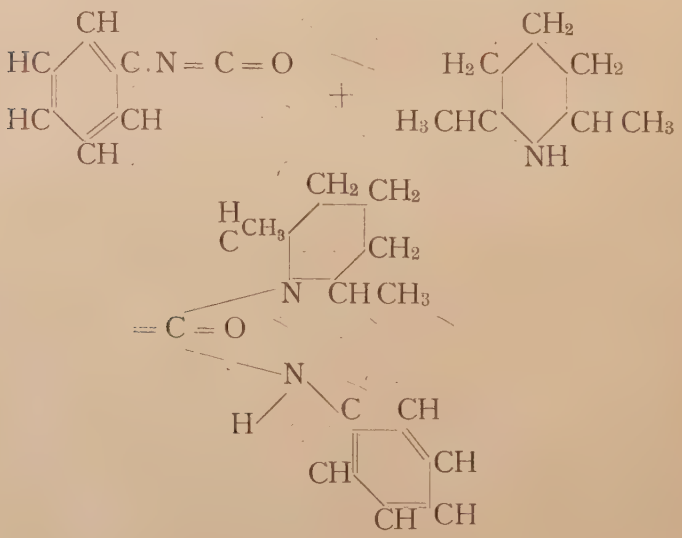
Bis zum nächsten Tage hatte sich im Eisschrank eine ölige Masse abgeschieden, die dann, in Eis gesetzt, am folgenden Tage fest war. 1 g. Smp. 84° C.

Es ist demnach für diese Reaktion die Anwendung von Kalilauge und Natronlauge gleichwertig.

Im Anschluss an diese Versuche stellte ich Untersuchungen über die Einwirkung des Lupetidin und Isolupetidin auf Phenylcyanat an, wobei das Lupetidin mit diesem früher in Reaktion tritt als das Isolupetidin; in beiden Fällen bilden sich Harnstoffderivate.

Lupetidin mit Phenylcyanat.

Lupetidin (0,75 g) wurde in Benzol gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat (0,78 g) hinzugesetzt. Es fielen sofort Krystalle aus, die abfiltriert und mit Benzol gewaschen wurden (1.3 g.). Nach dem Trocknen schmolzen sie bei 147° C.



Analyse:

0,1828 g Substanz ergaben 0,4853 g CO_2 und 0,1439 g H_2O. 0,1965 g Substanz lieferten bei 16 ° C und 757 mm Barometerstand 19,8 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C = 72,4 %	72,3 %
H = 8,6 „	8,7 „
N = 12,0 „	11,7 „

Aus dem Benzol blieb nach dessen Abdunsten eine Verbindung zurück (0,2 g), die bei ca. 127 ° C schmolz, also etwas verunreinigt war.

Es lösten sich bei Zimmertemperatur 0,0237 g Phenylcyanatlupetidin in 2,7558 g Benzol, was einer Löslichkeit von 0,86 % entspricht.

Isolupetidin mit Phenylcyanat.

Das Isolupetidin bedarf zu seiner Vereinigung mit Phenylcyanat einen bedeutend längeren Zeitraum als das Lupetidin. Während die Verbindung des Phenylcyanats mit Lupetidin schon beim Hinzuthun von Phenylcyanat ausfällt, war von dem Isolupetidin (0,5 g) mit Phenylcyanat (0,52 g) nach ca 3 Tagen noch nichts auskrystallisiert, ferner machte sich der Geruch nach Phenylcyanat noch deutlich bemerkbar. Als auch nach weiteren 3 Tagen eine Auskrystallisation nicht erfolgt war, wurde zu deren Beschleunigung

Ligroin hinzugesetzt und am nächsten Tage von den ausgefallenen Krystallen (0,08 g) Smp. 102° C abfiltriert. Aus ihrer Lauge waren am Tage darauf wieder Krystalle (0,45 g) auskrystallisiert, die denselben Schmelzpunkt zeigten (102° C).

Analyse:

0,1574 g Substanz ergaben 0,4168 g CO_2 und 0,1254 g H_2O. 0,1064 g Substanz lieferten bei 21° C und 761 mm Barometerstand 11 cm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C = 72,4 %	72,2 %
H = 8,6 „	8,8 „
N = 12,0 „	11,8 „

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde nach einigen Tagen abgedunstet; es blieben noch ca. 0,4 g der Verbindung, die einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, also noch verunreinigt war.

Eine bei Zimmertemperatur ausgeführte Löslichkeitsbestimmung der reinen Substanz ergab eine Löslichkeit von 12,6 % (0,1020 g Isolupetidin gelöst in 0,8065 g Benzol).

Auf meine Versuche mit Phenylcyanat liess ich solche mit Phenylsenföl folgen. Im Gegensatz zum Phenylcyanat war ein Reaktionsunterschied von Phenylsenföl und Lupetidin gegen Isolupetidin nicht wahrnehmbar.

Lupetidin mit Phenylsenföl.

Lupetidin (0,25 g) wurde in Ligroin gelöst und mit Phenylsenföl (0,3 g) versetzt. Es schied sich sofort ein Öl ab, welches durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe und nach Stehen im Eisschrank fest wurde (0,5 g) Smp. 83—84° C.

Analyse:

0,1556 g Substanz ergaben 0,3849 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

0,1077 g Substanz lieferten bei 22° C und 758 mm Barometerstand 10,5 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C = 67,7 %	67,5 %
H = 8,0 „	7,9 „
N = 11,2 „	11,0 „

Derselbe Versuch wurde nochmals wiederholt, aber statt des Ligroins Benzol als Lösungsmittel angewandt. Nach einigen Tagen krystallisierten schöne, nadelförmige Krystalle aus (0,5 g). Smp. 83° C.

Aus der Mutterlauge erhielt ich durch Zusatz von Ligroin noch 0,3 g dieser Verbindung.

Endlich prüfte ich die Einwirkung von

Isolupetidin auf Phenylsenföl.

Isolupetidin (0,25 g) wurde in Ligroin gelöst und die berechnete Menge Phenylsenföl (0,3 g) hinzugesetzt. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltriert (0,52 g) Smp. 112—113° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1082 g Substanz gaben bei 22° C und 756 mm Druck 10,7 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
N = 11,2 %	11,1 %

Copellidinversuche.

Die einzige Verbindung in der Piperidinreihe, deren Auftreten in zwei stereoisomeren Formen bisher beobachtet wurde, ist das Copellidin. Bei diesem befinden sich die Substituenten in der α und β′ stellung; es ist also nur einer von beiden dem Stickstoffatom benachbart.

Falls die sterische Behinderung, welche ich beim Lupetidin und Isolupetidin beobachtet hatte, nun in der That auf die Nachbarstellung beider Substituenten zum Stickstoffatom zurückzuführen ist, so darf beregte Erscheinung am Copellidin, trotz der Ähnlichkeit beider Verbindungen, nicht auftreten, was auch der Fall war.

Copellidin mit Benzolsulfochlorid.

Rac. Copellidin Sdp. 162¼° C (0,5 g) wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid (0,69 g) und NaOH geschüttelt.

Es bildete sich ein schweres Öl, in dem die betreffende Verbindung vorlag. Zur Isolierung derselben wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure

angesäuert, mit Äther extrahiert, letzterer nach Ausschütteln mit salzsäurehaltigem und destilliertem Wasser abdestilliert.

Der ölige Rückstand wurde längere Zeit im Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt (0,6 g).

Stickstoffbestimmung:

0.2055 g Substanz lieferten bei 18,5° C und 764,5 mm Barometerstand 10 ccm feuchten N.

Berechnet für $C_{14}H_{21}SO_2N$:	Gefunden:
N — 5.2%	5,6%

Eine Prüfung auf unverändertes Copellidin ergab, dass nichts davon vorhanden war.

In gleicher Weise behandelte ich Isocopellidin.

Rac. Isocopellidin und Benzolsulfochlorid.

Rac. Isocopellidin (0,5 g) Sdp. 164—166° C wurde in Wasser gelöst und mit Benzolsulfochlorid (0,69 g) und Natronlauge 2 Stunden geschüttelt. Es entstand hierbei ein Öl, welches nach einigen Tagen fest wurde (0,8 g).

Der entstandene Körper wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr nachweisbar war, endlich im Exsikkator getrocknet. Smp. 66° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1141 g Substanz lieferten bei 18° C und 764 mm Barometerstand 6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{21}SO_2N$	
$N = 5{,}2\ \%$	4,83 %.

Bei beiden Versuchen war also ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht ersichtlich.

Ich schritt nunmehr zur Behandlung der Basen mit Benzoylchlorid.

Copellidin mit Benzoylchlorid.

Rac. Copellidin (0,5 g) löste ich in Wasser und setzte Benzoylchlorid (0,55 g) und Natronlauge hinzu. Nach mehrstündigem Schütteln war eine ölige Verbindung entstanden, die nach einigen Tagen in der bekannten Weise gereinigt wurde (0,8 g).

Stickstoffbestimmung:

0,1743 g Substanz lieferten bei 18° C und 768 mm Barometerstand 8,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{21}NO$	
$N = 5{,}3\ \%$	6 %

Isocopellidin und Benzoylchlorid.

Rac. Isocopellidin (0,5 g), welches in Wasser gelöst war, wurde mit Benzoylchlorid (0,55 g) und Natronlauge versetzt. Nach mehrstündigem Schütteln nahm ich das Öl in Äther auf und behandelte die Lösung in der angegebenen Weise. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die Verbindung in

einem Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure getrocknet (0,9 g).

Stickstoffbestimmung:

0,2003 g Substanz lieferten bei 18° C und 768 mm Barometerstand 11,2 ccm feuchten N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{21}NO$	
N = 6 %	6,4 %

Auch bei diesen Versuchen vermochte ich keinen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Ein zum Schluss angestellter Versuch mit Phenylcyanat hatte folgendes Ergebnis:

Copellidin mit Phenylcyanat.

dCopellidin (0,5 g) $[\alpha]r = +34^0\,28$, Sdp. $161\frac{3}{4}^0$ C löste ich in Benzol und setzte die nötige Menge Phenylcyanat (0,46 g) hinzu. Nach einigen Tagen fiel ein weisser Körper aus (0,75 g) Smp. 97—98° C.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb ein kleiner Teil ungelöst, — der einen Schmelzpunkt von 233° C zeigte; dies ist der Schmelzpunkt von Isocopellidinphenylcyanat.

Wahrscheinlich hatte sich also eine kleine Menge in die Isoverbindung umgewandelt.

Mit Isocopellidinphenylcyanat gemischt, zeigte der Schmelzpunkt keine Veränderung.

Nach Zusatz von Ligroin krystallisierten aus der Benzollösung schöne Krystalle aus, Smp. 97—98° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1407 g Substanz ergaben 0,3783 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}N_2O$	Gefunden:
C = 73,17 %	73,34 %
H = 8,94 „	8,56 „

Endlich untersuchte ich das Verhalten des Isocopellidins:

Isocopellidin mit Phenylcyanat.

Rac. Isocopellidin (0,5 g), in Benzol gelöst, wurde mit Phenylcyanat versetzt. Nach mehreren Tagen krystallisierte auf Zusatz von Ligroin eine Verbindung (0,65 g) aus. Smp. 232—233° C.

Analyse:

0,0992 g Substanz gaben 0,2662 g CO_2.

Berechnet $C_{15}H_{22}N_2O$	Gefunden:
C = 73,17 %	73,18 %

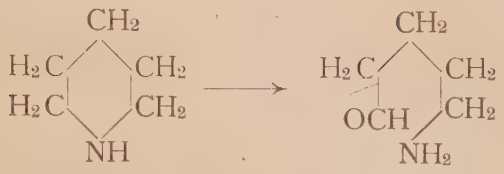
Wasserbestimmung verloren gegangen.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf $\alpha\alpha'$ Lupetidin.

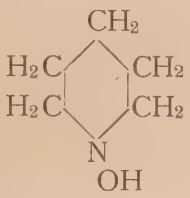
Wie Wolffenstein[1] durch zahlreiche Versuche bewiesen hat, entstehen bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf sekundäre Piperidinbasen, unter

[1]) Ber. XXV, 2777; XXVI, 2991; XXVIII, 1465; XXX, 2189.

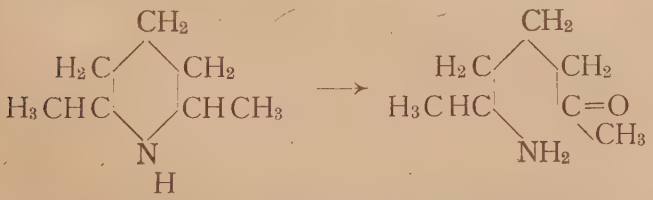
Sprengung des Ringes, für gewöhnlich Aminoaldehyde,



denen möglicherweise auch eine tautomere Hydroxylaminform zukommt



Bei dem $\alpha\alpha'$ Dimethylpyridin steht das Wasserstoffatom, welches durch Sauerstoff ersetzt wird, an einem Kohlenstoffatom, das seinerseits mit zwei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom verbunden ist. Infolge dieser Atomgruppierung kann kein Aldehyd entstehen, es muss sich vielmehr ein Keton bilden.



Ich führte den Versuch folgendermassen aus:

Lupetidin (6 g) wurde mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd (2,5 % 84 g) versetzt und blieb solange stehen, bis das Wasserstoffsuperoxyd völlig verbraucht war, was ungefähr nach

8—10 Tagen der Fall war. Sodann wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert, um die entstandenen Kohlenwasserstoffe zu entfernen.

Das erhaltene salzsaure Salz war hygroskopisch und in Aceton leicht löslich, welche Eigenschaft das salzsaure Lupetidin nicht besitzt. Auf Grund dieser Verschiedenheiten wurde behufs Wiedergewinnung des nicht in Reaktion getretenen Lupetidin aus der salzsauren Lösung das Wasser abdestilliert, der Rückstand mit Aceton aus dem Destillationskolben gespült und filtriert.

Auf dem Filter blieben Krystalle zurück (5,2 g), die sich als unverändertes salzsaures Lupetidin erwiesen.

Zur Entfernung etwaiger noch vorhandener Spuren von salzsaurem Lupetidin wurde das Filtrat wiederum eingedampft und der ölige Rückstand in einen Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure und festes Sterngenkali gestellt; sodann nochmals mit Aceton behandelt, wobei wieder salzsaures Lupetidin (0,9 g) zurückgewonnen wurde.

Eine weitere Abscheidung von Lupetidin fand nicht mehr statt. Es waren also nur etwa 1,5 g Base in Reaktion getreten.

Ein zweiter und ein dritter Versuch verlief in ähnlicher Weise; von je 15 g Base reagierten nur je 4 g. Von dem hierbei erhaltenen salzsauren Salz der neuen Verbindung wurde das Aceton durch vorsichtiges Abdestillieren entfernt und der Rückstand längere Zeit in einem Luftpumpenexsikkator aufbe-

wahrt. Das erhaltene salzsaure Salz war äusserst hygroskopisch, reducierte Fehling'sche Lösung nicht, gab mit Platinchlorid in alkoholischer oder wässriger Lösung keinen Niederschlag; es entstand mit Pikrinsäure ein Öl, das beim Reiben fest wurde; mit Goldchlorid ein Öl.

Zur Analyse wählte ich das gut krystallisierte oxalsaure Salz; dieses bereitete ich aus dem salzsauren Salz, welches, wie oben beschrieben, sorgfältig vom anhaftenden salzsauren Lupetidin befreit war.

Zu seiner Darstellung wurde aus einem Teil des salzsauren Salzes mit Alkali die Base frei gemacht, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über entwässertem Glaubersalz getrocknet: sodann wurde ätherische Oxalsäure-Lösung hinzugesetzt und das Gemenge während der Nacht im Eisschrank belassen. Das abfiltrierte Oxalat wurde mit trockenem Äther so lange gewaschen, bis keine Oxalsäure mehr im Waschäther nachweisbar war.

Dieses Salz (0,15 g) zeigte nach dem Trockenen den Schmelzpunkt 152—154° C.

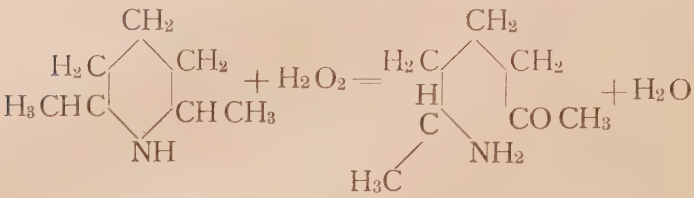
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1380 g angewandte Substanz ergaben 0,2779 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}N_2O_6$	Gefunden:
C =	55,1 %	54,9 %
H =	9,2 „	9,14 „

Oxalsaures Lupetidin, vergleichsweise hergestellt, schmolz bei 178° C. Durch die Einwirkung von

Wasserstoffsuperoxyd auf Lupetidin war also, wie vorausgesetzt, ein ketonartiger Körper entstanden.



Ein anderer Teil des salzsauren Aminoketon wurde zum Nachweis der Ketogruppe sorgfältig von Aceton befreit, sodann 0,2 g desselben in Wasser gelöst, mit salzsaurem Phenylhydrazin (0,13 g) versetzt und nach dem Hinzugeben von Essigsäure auf einem Wasserbade ca. 1 Stunde mässig erwärmt.

Am nächsten Tage wurden entstandene Verharzungsprodukte abfiltriert und nochmals salzsaures Phenylhydrazin (0,13 g), sowie Natriumacetat hinzugegeben; wobei wieder Verharzungen eintraten.

Ein Versuch mit Bromphenylhydrazin ergab ebenfalls Verharzungen.

Da bei den Versuchen zum Nachweis der Ketogruppe Verharzungen eingetreten waren, so verwandte ich einen Teil des noch vorhandenen Materials zu einer für die Amingruppe angepassten Reaktion; zu welchem Zwecke ich die Base freimachte und mit Äther extrahierte.

Nach sehr vorsichtiger Entfernung des Äthers wurden 0,2 g dieser Base in Wasser gelöst, mit Benzoylchlorid (0,42 g) und Alkali längere Zeit geschüttelt.

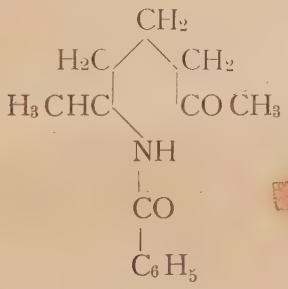
Nach einigen Tagen wurde die entstandene, syrupöse Verbindung in Äther aufgenommen, der

Äther mit alkalischem, saurem und destilliertem Wasser ausgeschüttelt und abgedampft. Der Rückstand (ca. 0,2 g) wurde zum Trocknen mehrere Tage im Luftpumpenexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Stickstoffbestimmung.

0,1664 g Substanz lieferten bei 22° C und 753,5 mm Barometerstand 8,5 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_2$	Gefunden:
N = 6%	5,8%



Mit Benzoylchlorid reagierte also die Base unter Bildung obiger Monobenzoylverbindung.

Wegen der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft war, musste ich mich darauf beschränken, nur noch den Nachweis der Amidogruppe zu führen. Zu diesem Zweck verwandte ich den Rest der Base zu einer für primäre Amine charakteristischen Reaktion: der Isonitrilprobe. Mit Chloroform und alkoholischem Kali vermischt gab die Base beim Erwärmen den für primäre Amine typischen Isonitrilgeruch, wobei die Reaktion recht scharf eintrat.

Bei einem meiner Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd trat die auffallende Erscheinung ein, dass die Masse nach Hinzugeben von 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd zur Base krystallinisch erstarrte, das Ganze aber nach mehreren Stunden wieder in Lösung ging.

Da fernere Versuche mit 3% Wasserstoffsuperoxyd keinen Erfolg hatten, so bediente ich mich einer 30% Lösung.

Bei einer derartigen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds vereinigt sich dieses mit der Base stets zu einer gut krystallisierten Verbindung, die sich durch ihre verhältnismässig schwere Löslichkeit in Wasser isolieren lässt, weil schon beim Zusammenbringen beider Reagentien die Verbindung ausfällt. Letztere enthält, wie ich analytisch festzustellen vermochte die beiden Reagentien in molekularem Verhältnis, und zwar 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd auf 2 Moleküle Base. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan. Ihr Schmelzpunkt liegt nach vorhergehendem Weichwerden bei 69—70° C und ändert sich kaum nach Umkrstallisierung aus trocknem Äther.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Base (0,5 g) mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt (0,25 g 30%); die entstandene Verbindung (0,5 g) nach dem Trocknen auf einer Thonplatte aus Äther umkrystallisiert und sodann im Chlorcalciumexsikkator getrocknet.

Zur Analyse wurde der Körper mit $^1/_{10}$ Kaliumpermanganat auf seinen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd titriert:

0,0911 g Subst. verbraucht: 6,7 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ Lös.
0,0976 g „ „ 7,2 ccm „ „ „
0,0955 g „ „ 7,4 ccm „ „ „

Gefunden:

H_2O_2 Gehalt = 12,5; 12,5; 13,1%.

Die aus der schwefelsauren Lösung der titrierten Verbindung wiedergewonnene Base erwies sich als unverändertes Lupetidin. Dass schwefelsaures Lupetidin auf diese Titration keinen Einfluss ausübt, ging aus einem Kontrollversuch hervor.

Lupetidin (0,1710 g, wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Ein hinzugegebener Tropfen von $^1/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung wurde erst nach ca. 2 Minuten entfärbt, während die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung bei der Titration der Wasserstoffsuperoxydverbindung sehr schnell von Statten geht.

Da diese verschiedenen Versuche und der Kontrollversuch also ergeben hatten, dass die Verbindung sich in geeigneter Weise titrieren lässt, führte ich eine Titration des Wasserstoffsuperoxyds, sowie der Base folgendermassen aus.

0,1935 g Substanz verbraucht 14,7 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ Lösung.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{14}H_{32}N_2O_2$	
H_2O_2 Gehalt = 13,1%	12,9%.

Die auf Wasserstoffsuperoxyd titrierte, schwefelsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und die Base aus einem Rundkolben, der mit eingeschliffenem Kühler versehen war, übergetrieben. Das wässrige Basendestillat titrierte ich dann mit $^1/_{10}$ Normal Schwefelsäurelösung (Indikator Methylorange).

0,1935 g Substanz verbraucht: 15 ccm $^1/_{10}$ N. Schwefelsäure.

	Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2O_2$:	Gefunden:
Basengehalt =	86,9 %	86,8 %

Das Ergebnis der Titration, kurz noch einmal zusammengefasst, war folgendes:

0,1935 g angewandte Substanz:

	Berechnet für $C_{14}H_{32}N_2O_2$:	Gefunden:
Basengehalt . . . . . =	86,9 %	86,8 %
Wasserstoffsuperoxydgehalt =	13,1 %	12,9 %

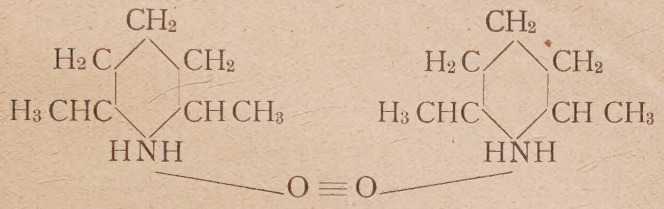
Zum Beweise, dass auch hier das Lupetidin bei der Reaktion keine Veränderung erlitten hätte, setzte ich zu der mit Schwefelsäure titrierten Lösung Alkali hinzu und liess die Base überdestillieren. Das wässrige Basendestillat dampfte ich nach Hinzugeben von Salzsäure ein und erhielt unverändertes salzsaures Lupetidin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

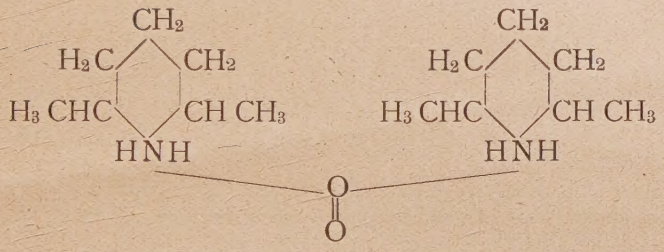
0,1829 g Substanz – 0,3793 g CO_2, 0,1822 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{16}NCl$:	Gefunden:
C =	56,2 %	56,6 %
H =	10,7 „	11,0 „

Diese additionelle Wasserstoffsuperoxydverbindung, in der das Wasserstoffsuperoxyd als zweibasische Säure fungiert, dürfte demnach folgende Konstitution besitzen:



oder:



Melikoff und Pissarjewski[1] beschreiben ein Ammoniumhyperoxyd, das sie jedoch nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln (bei —20° C) herzustellen vermochten. Diese Verbindung ist wahrscheinlich auch als ein derartiges Salz aufzufassen; es lag hier aber der missliche Umstand vor, dass es nicht anders, als bei so niedriger Temperatur erhalten werden konnte.

In der Piperidinreihe ist das von mir beschriebene Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds noch nicht beobachtet worden.

---

[1]) Ber. XXX, 3144; XXXI, 152, 446.

Vergleihende Versuche, die ich mit

Piperidin

α Pipecolin

N Propyl α Pipecolin

Isolupetidin

rac. Isocopellidin (α Methyl β′ Äthyl)

d Copellidin („ „)

Coniin

anstellte, führten nicht zu festen krystallisierten Verbindungen, was vielleicht der Leichtlöslichkeit jener Salze beizumessen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch chemischen Laboratorium der königlich technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter Leitung meines langjährigen, hochverehrten Lehrers, des Herrn Privatdozenten Dr. Richard Wolffenstein ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des genannten Instituts, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Carl Liebermann, sowie dem Herrn Privatdozenten Dr. Richard Wolffenstein zum Schluss noch meinen tiefgefühlten Dank für die mir während meiner Arbeit zu Teil gewordene, rege Unterstützung und wertvollen Ratschläge, ehrerbietigst auszusprechen.

Ferner danke ich Herrn Professor Dr. Michaelis, dem Director des Chemischen Instituts zu Rostock, für das Entgegenkommen, welches er mir erwiesen hat.